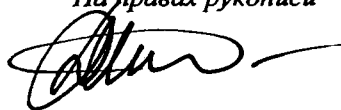


0-795587

*На правах рукописи*



**Михайлов Дмитрий Юрьевич**

**ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ФТОРАЛКИЛИРОВАНИЕ  
ОЛЕФИНОВ ПРИ УЧАСТИИ КОМПЛЕКСОВ  
НИКЕЛЯ С  $\alpha$ -ДИИМИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ**

02.00.08—Химия элементоорганических соединений

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

**Казань-2012**

Работа выполнена в лаборатории электрохимического синтеза Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук.

Научный руководитель:

доктор химических наук  
Будникова Юлия Германовна

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор  
Московского государственного  
университета им. М.В. Ломоносова  
Магдесиева Татьяна Владимировна

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КФУ



0000790620

доктор химических наук, профессор  
Химического института им. А.М.  
Бутлерова Казанского (Приволжского)  
федерального университета  
Евтюгин Геннадий Артурович

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт  
органического синтеза им. И.Я.  
Постовского Уральского отделения  
Российской академии наук (ИОС УрО  
РАН)

Защита состоится 20 июня 2012 года в 14 часов 30 минут на заседании Совета по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Д 022.005.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук по адресу: 420088, г. Казань, ул. Арбузова, 8, большой конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук Казанского научного центра РАН.

Отзывы на автореферат (в 2-х экземплярах) просим направлять по адресу: 420088, г. Казань, ул. Арбузова, 8, ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН.

Автореферат разослан 12 мая 2012 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
кандидат химических наук

Торопчина А.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Фторорганические соединения обладают уникальными физическими и биологическими свойствами, благодаря которым широко используются в медицине, агрохимии и материаловедении. Введение фторалкильных заместителей в молекулу приводит к резкому повышению биологической активности. Однако, проблема заключается в отсутствии селективных и удобных для производства способов фторалкилирования, толерантных к разным заместителям, особенно на последних стадиях синтеза сложных молекул. Существующие методы введения перфторалкильных синтонов в различные субстраты малоселективны и имеют ряд недостатков. Разработка новой синтетической методологии фторалкилирования является несомненно актуальной задачей.

Решение данной проблемы возможно с использованием химии металлоорганических соединений. Еще более 30 лет назад были предприняты первые попытки синтеза фторалкилсодержащих металлоорганических производных. В настоящее время для целей перфторалкилирования успешно используют в стехиометрических реакциях перфторалкильные производные ртути, соединения меди, цинка и кремния. Однако, о первом примере катализируемого медью трифторметилирования арилиодида было сообщено только в 2009 году. Следует отметить, что эффективных каталитических процессов в этой области практически нет или они очень дороги. Так, например, многие лиганды, используемые в различных Pd-катализируемых реакциях, часто стоят дороже, чем сам металл. Так обстоит дело с BrettPhos, который используется в единственно доступной в настоящее время Pd-катализируемой реакции нуклеофильного ароматического трифторметилирования. Кроме того, большинство реакций перфторалкилирования, промотируемых металлом, успешно протекают при введении трифторметильных групп, а не длинных фторалкильных заместителей. Ni-катализируемое трифторметилирование и перфторалкилирование, хотя и представляется весьма актуальным, пока мало исследовано. Это может быть связано с трудностями получения соединений со связями Ni-R<sub>f</sub>, либо их невысокой реакционной способностью в реакциях окислительного присоединения и восстановительного элиминирования, а также неизученностью редокс-свойств, то есть отсутствием понимания, каким образом можно было бы активировать эти соединения в целевых реакциях. Следовательно, необходимо дальнейшее совершенствование известных и поиск новых подходов к синтезу фторорганических соединений на основе каталитических реакций.

Использование электрохимически генерированных катализаторов в органических реакциях в последние годы приобретает все большее значение как в плане новых возможностей для органического синтеза, так и для более глубокого изучения реакций переноса электрона, разрыва связей, замещения, присоединения и других. Интерес к электрохимическим реакциям вызван целым рядом факторов: мягкие условия (невысокая температура, нормальное

давление), возможность проведения реакции в практически замкнутой системе с минимальным количеством реагента-катализатора, циклически регенерируемого. При этом достигается сравнительно высокая экологическая чистота синтеза, особенно в сравнении с традиционными методами органической химии. Настоящая работа направлена на решение фундаментальной проблемы создания новых селективных методов введения перфторорганических синтонов в различные oleфины посредством редокс-активных никелевых катализаторов, комбинируя преимущества синтетической органической химии, методов электрохимии и ЭПР.

**Целью настоящего исследования** является разработка новых синтетических подходов к селективному введению перфторалкильных заместителей в электрокаталитических мягких условиях при участии комплексов никеля с  $\alpha$ -диминовыми лигандами, установление природы и реакционной способности металлорганических интермедиатов, в первую очередь, активных форм катализатора и никель-фторорганических комплексов.

**Научная новизна работы.** Разработан метод введения длинноцепных перфторалкильных групп как линейного, так и разветвленного строения, в соединения, содержащие ненасыщенные связи углерод-углерод, в условиях электрохимического металлокомплексного катализа.

На основании предложенного метода впервые реализована возможность контролируемого получения димерных продуктов, содержащих по две oleфиновые и перфторалкильные группы, и мономерных продуктов реакции присоединения. Установлены факторы, влияющие на образование различных диастереомерных форм димерных продуктов исследуемых реакций.

Впервые с помощью методов циклической вольтамперометрии, ЭПР и препаративного электролиза показано, что активной формой катализатора является комплекс никеля в степени окисления (+1). Синтезирован комплекс монобромида никеля (I) с терпиридином и исследованы его свойства в реакции перфторалкилирования oleфинов. Впервые предложена схема каталитического процесса, где активной формой катализатора является комплекс металла (I), генерируемый и регенерируемый на электроде.

Впервые выделены и охарактеризованы перфторалкильные  $\sigma$ -комплексы никеля, такие как  $R_fNiBrL$  ( $L = 4,4'$ -ди(трет-бутил)-2,2'-бипиридин, 2,2':6',2''-терпиридин;  $R_f = C_6F_{12}H$ ,  $C_8F_{11}$ ) как ключевые интермедиаты каталитического цикла, и установлена лигандо-центрированная радикальная природа продукта их восстановления, объясняющая радикальный характер реакции перфторалкилирования oleфинов.

**Практическая значимость работы** заключается в разработке методов синтеза новых фторорганических и никель-фторорганических соединений, которые могут найти практическое применение как биологически активные, гидрофобизирующие или пластифицирующие соединения. Предложен новый подход к  $Ni(I)$  комплексам, которые малоизучены, труднодоступны и

чрезвычайно важны для понимания функционирования природных биомиметических и других каталитических систем. Варьирование условий синтеза позволяет получать как димерные, так и мономерные продукты перфторалкилирования олефинов. Доказательство протекания процессов через никель(II) активную форму катализатора и промежуточный перфторалкил никелевый  $\sigma$ -комплекс углубляет понимание механизмов каталитических процессов с участием комплексов никеля, широко востребованных в современной химии и химической технологии. Предложенный новый подход к синтезу никель-перфторалкильных комплексов позволит использовать их в качестве реагентов в других реакциях перфторалкилирования с другими субстратами.

**Апробация работы.** Результаты исследований докладывались на итоговых научных конференциях Казанского Научного Центра Российской Академии Наук (2008-2011), XI Молодежной научной школе-конференции по органической химии (Екатеринбург, 2008), VI Всероссийской конференции по химии полиадерных соединений и кластеров (Казань, 2009), 216 Конференции электрохимического общества (Австрия, 2009), 61 Ежегодной конференции международного сообщества электрохимии (Ницца, 2010), Международном бутлеровском конгрессе по органической химии (Казань, 2011), XXV Международной чугаевской конференции по координационной химии, (Июнь 6-11, 2011, Суздаль, Россия), Первой российской молодежной школе-конференции по электрохимии и спектроскопии электрохимии (Казань, 2011).

**Работа выполнена** в лаборатории Электрохимического синтеза Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук в соответствии с темами «Разработка методов синтеза соединений со связью фосфор-углерод и фосфор-кислород – основы создания функциональных материалов нового поколения» (№ гос. регистрации 012001157528), «Научные основы и технологические аспекты получения новых практически важных фосфорорганических соединений и материалов на их основе» (№ гос. регистрации 0120803971), при поддержке грантов РФФИ (07-03-00213, 09-03-12264-офи-м, 10-03-00335-а, 11-03-12152-офи-м-2011, 11-03-92662-MCX\_a).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 6 статей в российских и международных журналах, рекомендованных ВАК РФ, а также 14 тезисов докладов на различных конференциях и симпозиумах.

**Объем и структура работы.** Диссертация изложена на 146 страницах печатного текста, содержит 29 рисунков, 64 схемы, 7 таблиц и состоит из введения, трех глав, выводов и списка цитируемой литературы (227 наименований).

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### 1. Оценка редокс- и электрокаталитических свойств ряда комплексов никеля с $\alpha$ -дииминовыми лигандами в реакциях восстановления перфторалкилгалогенидов

Задачей исследования являлось установление закономерностей электрохимического восстановления ряда комплексов никеля с  $\alpha$ -дииминовыми лигандами и оценка каталитических эффектов при совместном восстановлении комплекса-предкатализатора и перфторалкилгалогенида. Комплексы  $(bpy)NiBr_2$  **1**,  $(tpy)NiBr_2$  **2** и  $(pybox)NiBr_2$  **3** были синтезированы взаимодействием лиганда (Рис.1) и дибромидом никеля. В качестве источников перфторалкильных заместителей были выбраны доступные перфторалкилгалогениды.

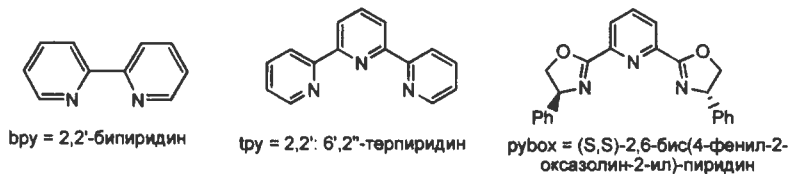


Рис. 1. Лиганды, L, выбранные для исследования редокс- и каталитических свойств комплексов  $LNiBr_2$

Информация о каталитических свойствах ряда комплексов никеля по отношению к перфторорганическим галогенидам, а именно возможность и относительная скорость превращения последних под действием активных форм катализатора  $LNiBr_2$  (Рис. 1) в низких степенях окисления никеля, была получена методом циклической вольтамперометрии. Обнаружено, что потенциалы первого пика восстановления комплексов  $LNiBr_2$  располагаются в ряду лигандов  $bpy > pybox > tpy$  (Рис. 2 и Таблица 3). Для комплекса с bpy первый пик восстановления обратимый, двухэлектронный ( $Ni^{II}/Ni^0$ ), а для комплексов с tpy и pybox процесс характеризуется двумя одноэлектронными обратимыми переносами электрона, то есть последовательными стадиями восстановления  $Ni^{II}-Ni^I-Ni^0$ . Пик восстановления свободных лигандов расположен в области значительных отрицательных потенциалов (3-й пик на ЦВА  $(bpy)NiBr_2$  и 4-й пик на ЦВА  $(pybox)NiBr_2$  и  $(tpy)NiBr_2$ ).

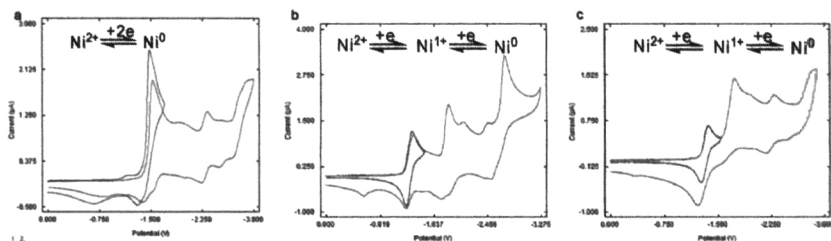


Рис. 2. ЦВА комплексов (bpy)NiBr<sub>2</sub> (а), (tpy)NiBr<sub>2</sub> (б) и (pybox)NiBr<sub>2</sub> (с), 10<sup>-2</sup> М в ДМФА, фоновый электролит Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> 10<sup>-1</sup> М, СУ, э.с. - Ag/AgNO<sub>3</sub>

Таким образом, первая стадия восстановления для комплекса никеля с bpy – лигандом двухэлектронная, а для комплексов никеля с лигандами tpy и pybox – одноэлектронная обратимая.

Исследование вольтамперограмм комплексов никеля с выбранными лигандами в присутствии возрастающих количеств субстратов R<sub>f</sub>X показывает, что наблюдаются существенные отличия изменения ЦВА катализатора для каждого комплекса. Так, при добавлении к комплексу (bpy)NiBr<sub>2</sub> субстрата C<sub>6</sub>F<sub>12</sub>HBr (1:3) пик катализатора Ni<sup>II</sup>/Ni<sup>0</sup> падает примерно в два раза и обратимость пропадает за счет быстрой последующей химической реакции (Рис. 3а).

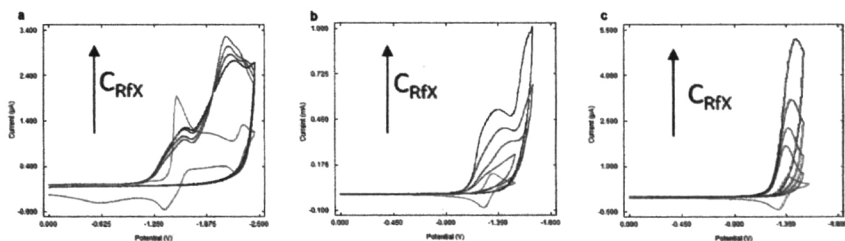


Рис. 3. ЦВА LNiBr<sub>2</sub> (10<sup>-2</sup> М) в присутствии возрастающих количеств R<sub>f</sub>X (0, 1:3, 1:6, 1:12, 1:30) в ДМФА, Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>, э.с. - Ag/AgNO<sub>3</sub>. а - (bpy)NiBr<sub>2</sub> + C<sub>6</sub>F<sub>12</sub>HBr; б - (tpy)NiBr<sub>2</sub> + C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>I; в - (pybox)NiBr<sub>2</sub> + C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>I

По-видимому, это свидетельствует о том, что в этом случае поток [(bpy)Ni]<sup>2+</sup> к электроду снижается в 2 раза за счет быстрой реакции R<sub>f</sub>X с [(bpy)Ni]<sup>1+</sup>bpy, и последний выступает активной формой катализатора. В результате взаимодействия частицы Ni<sup>I</sup> с перфторалкилгалогенидом образуется σ-комплекс никеля со связью Ni-C<sub>f</sub>. Таким образом, в этом случае не наблюдается каталитической регенерации исходного (bpy)NiBr<sub>2</sub> при потенциале его восстановления во временном масштабе метода ЦВА, и каталитически активной формой выступает Ni<sup>I</sup>bpy. В случае C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>I пики субстрата и катализатора расположены ближе, и накладываются в некоторой степени при их смещении, так что ЦВА смеси плохо разрешима. В случае (tpy)NiBr<sub>2</sub> при добавлении субстрата C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>I наблюдается увеличение тока

первой волны восстановления комплекса. Активной формой катализатора является  $(\text{tpy})\text{Ni}^{\text{I}}$  (Рис. 3б). Для  $(\text{pybox})\text{NiBr}_2$  при добавлении возрастающих количеств перфторгексилйодида каталитические приросты тока значительны. Активными формами катализатора являются также  $\text{Ni}(\text{I})$ , а именно  $(\text{pybox})\text{Ni}^{\text{I}}$  (Рис. 3с). Образование комплексов  $\text{LNi}^{\text{I}}$  с выбранными лигандами также было подтверждено с помощью метода ЭПР. Обнаружено, что при восстановлении комплексов, контролируемом методом ЭПР, наблюдается сигнал с g-фактором, характерным для  $\text{LNi}^{\text{I}}$  (Табл.1).

Табл. 1. Характеристики продуктов восстановления комплексов методом ЭПР.

Комплекс	$g(\text{Ni}^{\text{I}}\text{L})$
$(\text{bpy})\text{NiBr}_2$	2.1391
$(\text{tpy})\text{NiBr}_2$	2.1403
$(\text{pybox})\text{NiBr}_2$	2.1845

В последние годы каталитические свойства комплексов платины сравнивают с комплексами никеля в аналогичных реакциях, при этом последние не всегда показывают худшие результаты. С целью сравнения свойств был синтезирован комплекс платины(II) с 4,4',4''-три(трет-бутил)-2,2':6',2''-терпиридином ( $\text{tpy}'$ ) по реакции обмена лигандами (Схема 1).

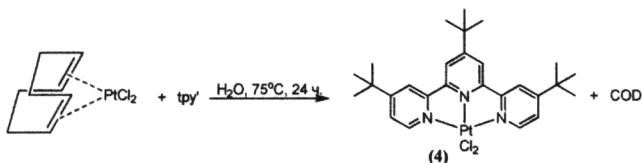


Схема 1

На ЦВА кривых комплекса  $(\text{tpy}')\text{PtCl}_2$  (Рис. 4а) регистрируются обратимые одноэлектронные пики восстановления, соответствующие переходу  $\text{Pt}^{\text{II}}-\text{Pt}^{\text{I}}-\text{Pt}^0$ .

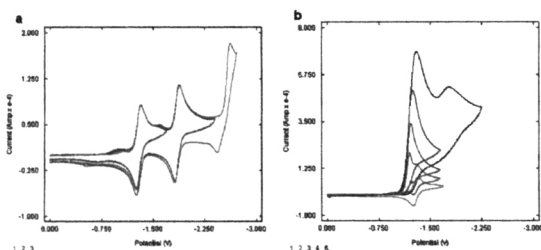


Рис. 4. ЦВА  $(\text{tpy}')\text{PtCl}_2$  (а) ( $10^{-2}$  М) и в присутствии возрастающих количеств  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{I}$  (б) (0, 1:2, 1:4, 1:6, 1:10) ДМФА,  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ , э.с. -  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$

Анализ ЦВА  $(\text{tpy}')\text{PtCl}_2$  показывает сходство его редокс-свойств со свойствами комплексов  $(\text{tpy})\text{NiBr}_2$  и  $(\text{pybox})\text{NiBr}_2$ . Близкие каталитические



приоритеты токов в пике наблюдались для платинового комплекса и в присутствии возрастающих количеств перфторгексилйодида (Рис. 5b). Регенерация катализатора осуществляется при потенциалах первого пика, то есть комплекс  $LPt^I$  выступает активной формой катализатора, что также подтверждается с помощью ЭПР-экспериментов, где при восстановлении регистрируется сигнал с g-фактором 1.977.

Таким образом, исследованные комплексы никеля и платины проявляют каталитическую активность в реакциях электрохимического восстановления перфторалкилгалогенидов. Активной каталитической формой является комплекс  $LM^I$ . Возможность захвата промежуточных никель-перфторорганических интермедиатов субстратом, например, олефином, представлена в следующем разделе.

## 2. Фторалкилирование олефинов в электрокаталитических условиях

Предложен подход, основанный на использовании перфторалкилгалогенидов и образующихся из них органических  $\sigma$ -комплексов никеля в условиях совместного восстановления  $(bpy)NiBr_2$  и  $R_fX$  в присутствии олефина. Обнаружено, что эффективное перфторалкилирование  $\alpha$ -метилстирола протекает в условиях каталитической генерации комплекса никеля в низких степенях окисления с  $bpy$  - лигандом (предшественник –  $(bpy)NiBr_2$ ). Следует отметить, что конечным продуктом реакции является димер, что ранее в литературе не описывалось (Схема 2).

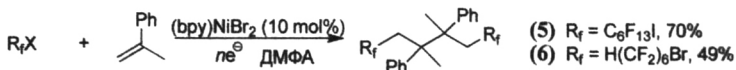


Схема 2

Структура 2,3-диметил-2,3-дифенил-1,4-бис(перфторгексил)бутана (5) и 2,3-диметил-2,3-дифенил-1,4-бис(6Н-перфторгексил)бутана (6) установлена методом рентгеноструктурного анализа. Обе молекулы находятся в специальном положении в центре симметрии в ассиметрической элементарной ячейке, представляя тем самым два фрагмента, содержащих хиральные центры. Вследствие совпадения молекулярных центров с центрами инверсии каждая молекула является *meso*-формой (Рис. 5).

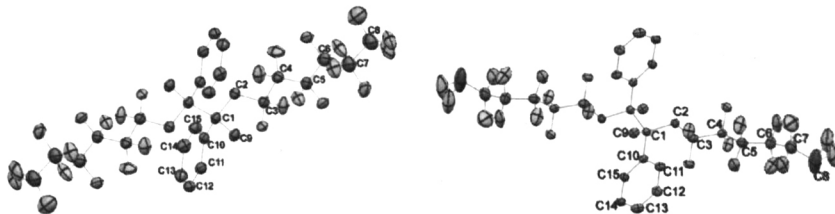


Рис. 5. Молекулярная структура соединений 5 и 6 согласно PCA

Структура соединений **5** и **6** независимо установлена с помощью комбинации методов одномерной [ $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ] и двумерной [COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ , HSQC/HMBC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ , 2D HETCOR/HOESY  $^1\text{H}$ - $^{19}\text{F}$ , 2D COSY  $^{19}\text{F}$ - $^{19}\text{F}$ ] спектроскопии ЯМР. В отличие от данных PCA, в растворе соединения **6**, полученного при проведении электролиза в ацетонитриле, согласно спектрам ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}$  присутствует не только доминирующая *meso*-форма, но и *dl*-диастереомер (*R,R* и *S,S* конфигурации, которые не различимы в спектрах ЯМР) в соотношении (1:0.12). В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  присутствуют по два сигнала  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$  протонов, в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  – два сигнала для  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C1}$ ,  $\text{C1}'$ , в  $^{19}\text{F}$  – АВ-квартет для  $\text{CF}_2$ -3 (Рис. 6).

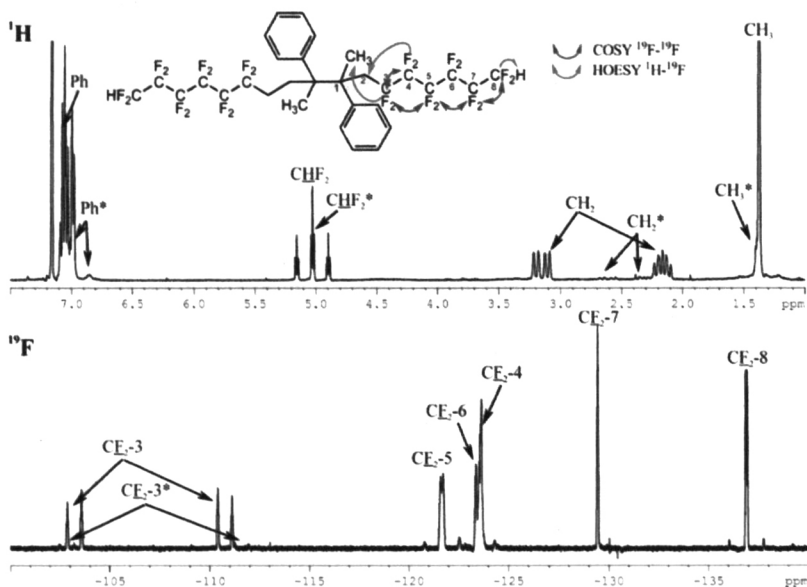


Рис. 6. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}$  и принципиальные гомо- ( $^{19}\text{F}$ - $^{19}\text{F}$ ) и гетеро-корреляции ( $^1\text{H}$ - $^{19}\text{F}$ ) для соединения **6** (характеристические сигналы *dl*-диастереомера отмечены звездочкой\*)

С целью расширения возможностей предложенного нами метода, было проведено варьирование условий синтеза, а именно были использованы различные олефины, катализаторы, перфторалкилгалогениды и растворители (табл. 2). При использовании 2-винилацетата и  $\text{H}(\text{CF}_2)_6\text{Br}$  получен 2,3-диацетокси-1,4-бис(6Н-перфторгексил)бутан **7**. В случае 2-винилпиридина и  $\text{H}(\text{CF}_2)_6\text{I}$  выделен 2,3-дипиридил-1,4-бис(6Н-перфторгексил)бутан **8**, а с  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{I}$  получен 2,3-дипиридил-1,4-бис(перфторгексил)бутан **9**. Также была проведена реакция с  $\alpha$ -метилстиролом и разветвленным изопентилйодидом и выделен 2,3-диметил-2,3-дифенил-1,4-бис(изопентил)бутана **10**. Структура соединений **8-10** была установлена с помощью PCA (Рис. 7), согласно которому все они представляют собой стереоизомерные *meso*-формы.

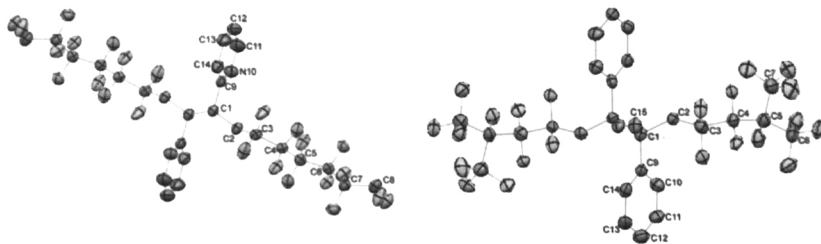


Рис. 7. Молекулярная структура соединений 8 и 9 по данным метода РСА.

Однако, для соединения 9 по спектрам ЯМР  $^{19}\text{F}$  и  $^1\text{H}$  было обнаружено наличие диастереомерной *dl*-формы в соотношении (1:0.8). Следовательно, было отмечено, что пространственная структура заместителей влияет на образование различных диастереомерных форм. Поэтому с целью выделения стереоизомеров были использованы олефины с различными заместителями. Так, в синтезе с 2-винилнафталином получен продукт 2,3-динафтил-1,4-бис(6Н-перфторгексил)бутан 11, структура которого установлена с помощью различных двумерных и одномерных методов спектроскопии ЯМР. Согласно данным спектров ЯМР установлено наличие лишь диастереомерной *meso*-формы. В синтезе с использованием  $\alpha$ -метил(4-метил)стирола в качестве основного димерного продукта присоединения  $\text{H}(\text{CF}_2)_6\text{I}$  к олефину выделен (*S,S*)-2,3-диметил-2,3-(4-метилдифенил)-1,4-бис(6-Н-перфторгексил)-бутан 12 с хорошим выходом (60 %) (Рис. 8). Количества *meso*-диастереомерной формы в данной реакции невелики.

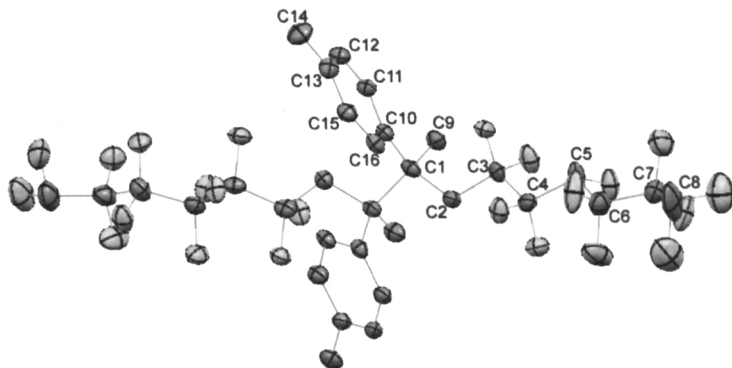
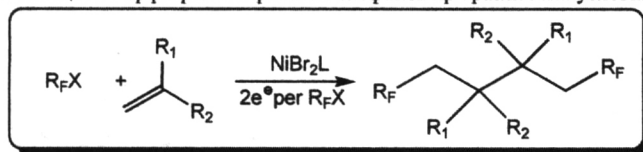


Рис. 8. Молекулярная структура (*S,S*)-2,3-диметил-2,3-(4-метилдифенил)-1,4-бис(6Н-перфторгексил)бутана 12

Таблица 2. Перфторалкилирование олефинов при различных условиях



№	$R_F X$	$R_1$	$R_2$	Продукт*	Катализатор (10 %)	Р-ль	Выход, %
1	$C_6F_{13}I$	Me	Ph	<b>5</b>	(bpy)NiBr <sub>2</sub>	ДМФА	<b>70</b>
2	$H(CF_2)_6Br$	Me	Ph	<b>6</b>	(bpy)NiBr <sub>2</sub>	ДМФА	49
3	$C_6F_{13}I$	Me	Ph	<b>5 (1:0.15)</b>	(bpy)NiBr <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CN	53
4	$H(CF_2)_6I$	Me	Ph	<b>6 (1:0.12)</b>	(bpy)NiBr <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CN	39
5	$C_6F_{13}I$	Me	Ph	<b>5</b>	(pybox)NiBr <sub>2</sub>	ДМФА	34
6	$C_6F_{13}I$	Me	Ph	<b>6</b>	(tpy)NiBr <sub>2</sub>	ДМФА	46
7	$H(CF_2)_6I$	Me	Ph	<b>6</b>	(tpy')PtCl <sub>2</sub>	ДМФА	58
8	$C_6F_{13}I$	Me	Ph	<b>5</b>	NiBr <sub>2</sub>	ДМФА:пиридин (9:1)	14
9	$H(CF_2)_6Br$	H	AcO	<b>7 (1:0.4)</b>	(bpy)NiBr <sub>2</sub>	ДМФА	51
10	$H(CF_2)_6I$	H	Py	<b>8</b>	(tpy)NiBr <sub>2</sub>	ДМФА	48
11	$C_6F_{13}I$	H	Py	<b>9</b>	(bpy)NiBr <sub>2</sub>	ДМФА	61
12	$(CF_3)_2CF(CF_2)I$	Me	Ph	<b>10 (1:0.8)</b>	(bpy)NiBr <sub>2</sub>	ДМФА	<b>72</b>
13	$H(CF_2)_6I$	H	Np	<b>11</b>	(bpy)NiBr <sub>2</sub>	ДМФА	68
14	$H(CF_2)_6I$	Me	(4-Me-Ph)	<b>12 (0.23:1)</b>	(bpy)NiBr <sub>2</sub>	ДМФА	65

\* В скобках указано соотношение диастереомерных форм (*meso* : *dl*)

Наилучшим катализатором изучаемых реакций является комплекс (bpy)NiBr<sub>2</sub> в ДМФА (табл. 2). Комплексы (tpy)NiBr<sub>2</sub> и (pybox)NiBr<sub>2</sub> катализировали реакции присоединения-димеризации (№ 5 и 6). При этом выход продуктов оставался средним, поэтому в дальнейшем было решено их не использовать. В случае комплекса платины (№ 7) был достигнут хороший выход продукта реакции и был получен лишь один *meso*-стереоизомер с высокой стереоселективностью. Поскольку применение комплексов никеля было более доступным и давало более высокие выходы, комплекс 4 в качестве катализатора более не использовался. Стоит отметить, что катализатор дибромид никеля в смеси ДМФА:пиридин (9:1) также позволяет получить целевой продукт, но с очень низким выходом. Наилучший общий выход продукта достигнут в синтезе № 12 с использованием разветвленного перфторизопентилйодида. Немаловажно рассмотреть влияние различных факторов на образование диастереомерных форм получаемых димерных продуктов. Все эксперименты проводились в электролизере с разделением анодного и катодного пространства, на платиновых катоде и аноде. Эксперименты, проведенные с использованием растворимого анода из Zn, Mg и Cu, дали более низкие выходы продуктов 5 и 6 (37, 28 и 45% - для Zn-, Mg- и Cu-анодов соответственно), и реакции проходили нестереоселективно (особенно для меди соотношение диастереомерных форм составило 1: 0.3 (*meso*

: *dl*). Использование ДМФА в качестве растворителя позволяет получать более высокие выходы, чем ацетонитрила (№3 и 4), причем последний плохо растворяет исходные комплексы 1-3. В общем, первоначальные синтезы (эксперименты 3, 4 и с растворимыми анодами), в которых образовывались диастереомерные смеси, были полезны для спектральной характеристики и установления структуры образующихся диастереомеров, однако были признаны менее стереоселективными. Большинство синтезов проходило стереоселективно с образованием стереоизомерных *meso*-форм. Самая низкая стереоселективность наблюдалась в синтезе № 12 (соотношение диастереомерных форм для 2,3-диметил-2,3-дифенил-1,4-бис(изопентил)бутана 10 - 1:0.8 (*meso:dl*)), при использовании разветвленного перфторизопентилйодида. Данный эксперимент послужил хорошим основанием для дальнейшего развития исследований с целью синтеза оптически активного стереоизомера. В частности, было предложено использовать олефины, содержащие различные заместители. В реакции электрокаталитического перфторалкилирования 2-винил нафталина (№ 13) был получен только *meso*-диастереомер 2,3-динафтил-1,4-бис(6Н-перфторгексил)бутана 11. Затем в качестве олефина был использован  $\alpha$ -метил(4-метил)стирол в реакции с 6Н-перфторгексилйодидом и комплексом (bpy)NiBr<sub>2</sub> ДМФА (№ 14). В результате этого синтеза удалось получить с хорошим выходом и охарактеризовать в качестве основного продукта (*S,S*)-2,3-диметил-2,3-(4-метилдифенил)-1,4-бис(6Н-перфторгексил)бутан 12.

Далее было решено проверить возможность применения исследуемого метода фторалкилирования для функционализации более сложных субстратов, содержащих ненасыщенные связи С-С. С этой целью был осуществлен синтез диметилаллилизоцианурата 13. Было обнаружено, что в реакции электрокаталитического перфторалкилирования соединения 13 образуется димерный продукт присоединения 14 (Схема 3), аналогично реакциям, рассмотренным выше.

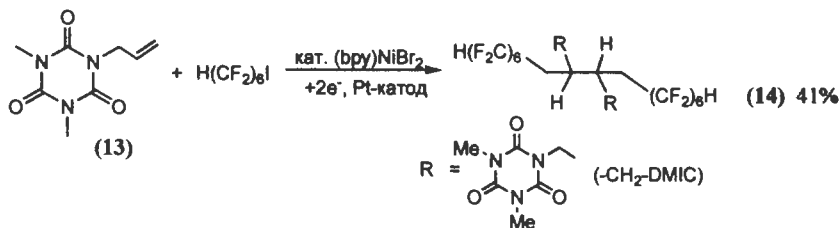


Схема 3

Отдельной интересной задачей являлся поиск возможностей управления процессом присоединения R<sub>f</sub> к олефину и получение мономерного продукта. С этой целью были проведены синтезы с добавлением перхлората аммония и использованием смеси ДМФА:метанол (4:1) в качестве источника атома водорода. В результате этих синтезов выделены только димерные продукты

реакции. Только реакция с добавлением трибутилгидрида олова привела к желаемому мономеру **15** (Схема 4).

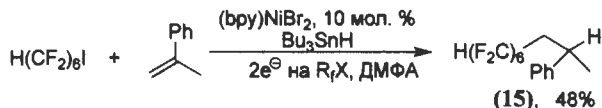


Схема 4

В итоге разработан простой универсальный электрокаталитический метод введения различных фторалкильных групп (линейных, разветвленных) в олефины, содержащие различные заместители (Me, Ph, Py, AcO, Np, 4-Me-Ph, -CH<sub>2</sub>-DMIC), позволяющий получать как мономерные, так и димерные продукты присоединения перфторалкилгалогенидов к олефинам. Было произведена оценка влияния различных факторов на выходы продуктов реакции и стереоселективность, и установлено, что наиболее эффективным катализатором изучаемых реакций является комплекс (bpy)NiBr<sub>2</sub> при проведении синтеза в разделённом электролизере с платиновым катодом и анодом.

### 3. Анализ механизма реакции электрокаталитического перфторалкилирования. Никельорганические комплексы как ключевые интермедиаты каталитического цикла

С целью моделирования отдельных стадий каталитического цикла и получения дополнительной информации о ключевых реагентах исследуемых процессов были предприняты попытки синтеза σ-перфтор-органоникелевых комплексов как электрохимически, так и химически. В настоящее время принято считать, что соединения, содержащие связи металл-перфторалкил (M-R<sub>f</sub>) в какой-то мере менее реакционноспособны и более термически стабильны, чем аналоги, содержащие углеводородные связи металл-алкил (M-R). В литературе мало данных о никелевых производных Ni-R<sub>f</sub>, практически не изучены их редокс-свойства. В условиях электрохимического восстановления комплекса (bpy')NiBr<sub>2</sub> (**16**) или (tpy)NiBr<sub>2</sub> (**2**) и различных перфторалкилгалогенидов при использовании растворимого Ni-анода были получены σ-комплексы **17-19** (Схема 5).

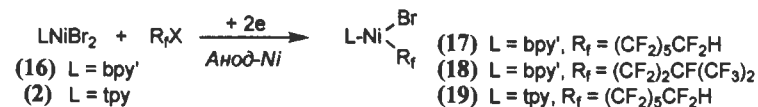
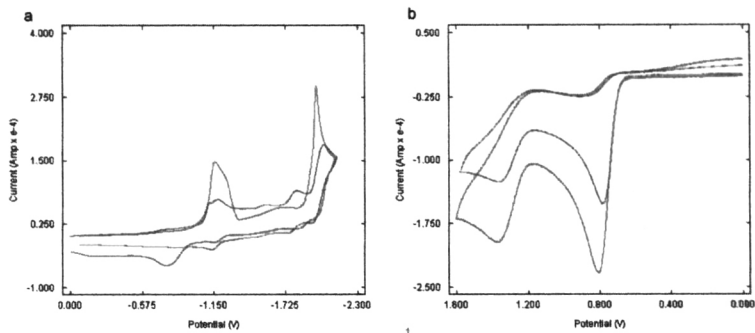


Схема 5

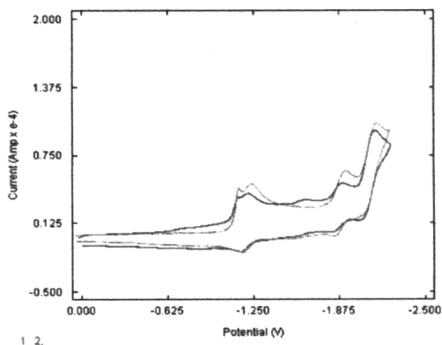
Выделенные комплексы **17-19** исследованы с помощью методов циклической вольтамперометрии и ЭПР. Первый пик восстановления σ-комплекса **17** одноэлектронный и обратимый, а для прекурсора **16** –

двухэлектронный (Рис. 9а). В анодной области наблюдается пик окисления бромид-иона (при потенциале, совпадающим с потенциалом пика окисления исходного комплекса) (Рис. 9б).



**Рис. 9.** ЦВА комплекса (bpy')NiBr<sub>2</sub> (красный) и комплекса (bpy')BrNi(C<sub>6</sub>F<sub>12</sub>H) (синий), а – восстановление, б- окисление, 10<sup>-2</sup> М в ДМФА, фоновый электролит Вu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> 10<sup>-1</sup> М, СУ, э.с. - Ag/AgCl

ЦВА выделенного комплекса bpy'NiBr(CF<sub>2</sub>)CF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> **18** практически совпадает с ЦВА комплекса bpy'NiBr(CF<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CF<sub>2</sub>H **17** (Рис. 10), что является дополнительным подтверждением образования σ-комплексов.



**Рис. 10.** ЦВА комплексов (bpy')BrNi(C<sub>5</sub>F<sub>11</sub>) (синий) и (bpy')BrNi(C<sub>6</sub>F<sub>12</sub>H) (красный), 10<sup>-2</sup> М в ДМФА, фоновый электролит Вu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> 10<sup>-1</sup> М, СУ, э.с. - Ag/AgCl

Исследование методом ЭПР комплексов **17-19** показало, что при восстановлении при потенциале первого пика наблюдается сигнал, который можно отнести к продукту лигандо-центрированного переноса электрона с соответствующим g-фактором для комплекса **17** 2.0034, для **18** – g = 2.0026 (Рис. 11) и для **19** g = 2.0031.

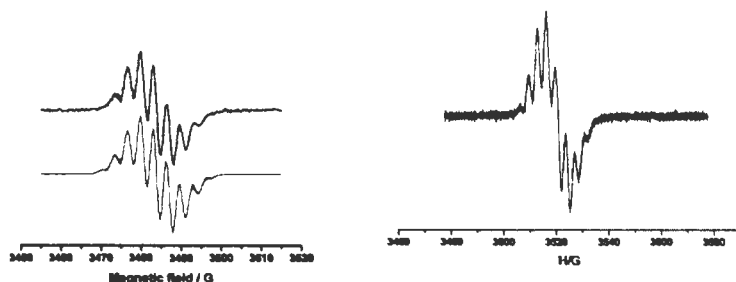
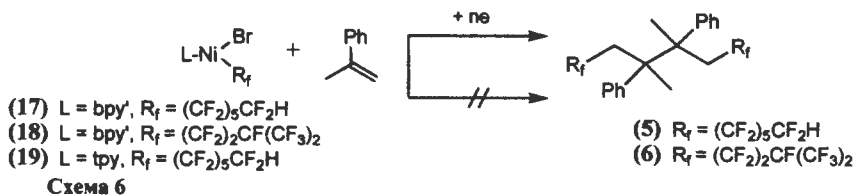


Рис. 11. ЭПР комплексов 106 (слева) – экспериментальный (черный), рассчитанный (красный) и 107 (справа) при восстановлении

Аналогичная лигандо-центрированная электронная структура известна для комплекса  $\text{tpyNi-CH}_3$ . Для лигандо-центрированного радикала электронная структура наиболее близко описывается как  $[(\text{tpy})^{\cdot-1}\text{Ni}^{\text{II}}\text{-CH}_3]$ -радикал, что в нашем случае при восстановлении исходного комплекса 17 позволяет предположить образование  $(\text{bpy})^{\cdot-1}\text{Ni-R}_f$ . Это наблюдение позволяет объяснить радикальный характер исследуемых реакций присоединения к олефину перфторалкильных групп.

Комплексы 17-19 был синтезированы с целью смоделировать отдельные стадии каталитической реакции. Их смешение с олефином в отношении 1:1 в отсутствие тока не приводит к продукту присоединения  $\text{R}_f$  к двойной связи. Если же комплексы 17, 18 и 19 электрохимически восстановить в присутствии стехиометрических количеств  $\alpha$ -метилстирола, присоединение идет успешно (Схема 6).



Таким образом, можно сделать вывод о том, что именно  $\sigma$ -комплекс со структурой  $\text{LNi-R}_f$ , а не  $\text{LBrNi-R}_f$ , выступает фторалкилирующим реагентом-источником перфторалкильной группы.

Принимая во внимание факт образования активных каталитических частиц  $\text{LNi}^{\text{I}}$ , можно считать важнейшей задачей синтез и изучение свойств комплекса никеля в степени окисления +1. Был выбран подход, основанный на реакции компрпорционирования между комплексами никеля в степени окисления 0 и +2, с образованием комплекса никеля в степени окисления +1 (Схема 7).



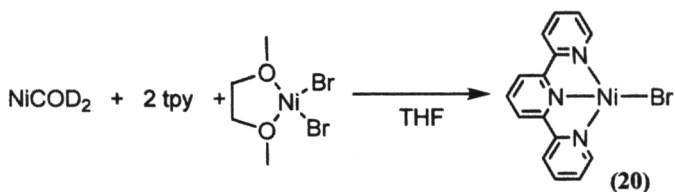
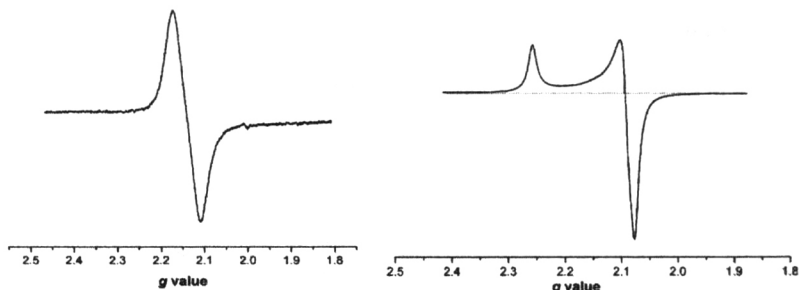
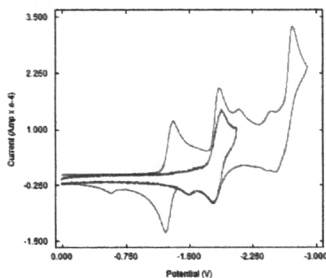


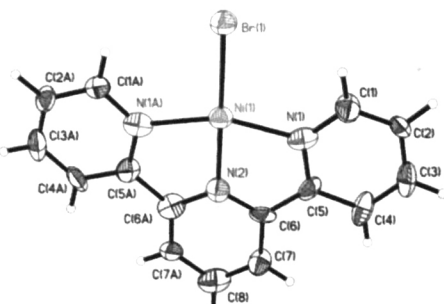
Схема 7

Комплекс  $(\text{tpy})\text{NiBr}$  является парамагнитным, поэтому все спектры ЯМР для него не информативны. При регистрации низкотемпературного спектра ЭПР порошка комплекса **17**, наблюдается интенсивный сигнал  $\text{Ni(I)}$  и спектр тонкой структуры (Рис. 12).  $g$ -факторы  $g_{\parallel} = 2.252$ ,  $g_{\perp} = 2.073$  соответствуют радикалу металлоцентрированной природы. В растворе ДМФА наблюдается сигнал с  $g = 2.139$  (Рис. 12). В общем, ЭПР-эксперименты четко фиксируют образование парамагнитного комплекса  $(\text{tpy})\text{NiBr}$ .

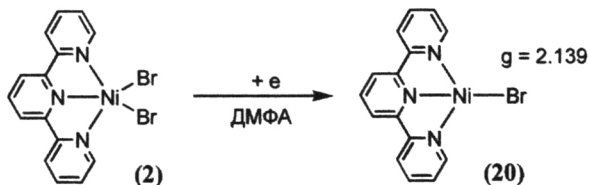
Рис. 12. ЭПР комплекса **20** в растворе (296 К) (слева), ЭПР порошка **20** при 93 К (справа)

При исследовании комплекса **20** с помощью ЦВА было обнаружено, что первый пик восстановления для комплекса  $(\text{tpy})\text{NiBr}$  практически совпадает со вторым пиком восстановления для комплекса  $(\text{tpy})\text{NiBr}_2$  (**2**) и соответствует процессу  $\text{LNi}^{\text{I}} - \text{LNi}^0$  (Рис. 13).

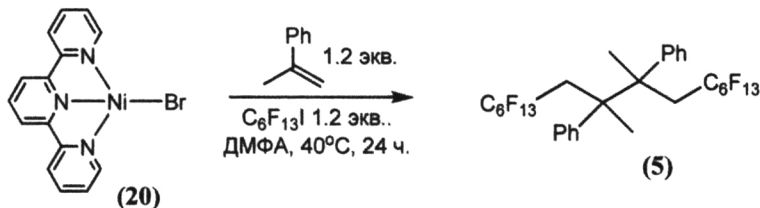
Рис. 13. ЦВА комплексов  $(\text{tpy})\text{NiBr}_2$  (красный) и  $(\text{tpy})\text{NiBr}$  (синий),  $10^{-2}$  М ДМФА,  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ , э.с. -  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$



Стоит отметить, что комплекс образуется **20** и в условиях электрохимического восстановления комплекса **2** (try)NiBr<sub>2</sub>. Так, при регистрации спектра ЭПР с раствора после электролиза комплекса **2** был зарегистрирован сигнал с g-фактором 2.139, соответствующий комплексу (try)NiBr (Схема 8).



Далее синтезированный комплекс (трp)NiBr **20** использовали для моделирования стадий каталитических превращений. Было обнаружено, что в присутствии стехиометрических количеств перторгексилйодида и  $\alpha$ -метилстирола комплекс **17** приводит к образованию димерных структур (Схема 9).



### Схема 9

Таким образом, с помощью реакции  $(\text{trpy})\text{NiBr}$  с перфторгексилйодидом и  $\alpha$ -метилстиролом было независимо установлено, что комплекс  $\text{LNi}^{\text{I}}$  является интермедиатом реакций электрокаталитического перфторалкилирования олефинов.

На основании данных ЦВА-экспериментов, препаративного электролиза, ЭПР и т.д. можно предположить следующую схему каталитического процесса (Схема 10), включающую стадии окислительного присоединения и восстановительного элиминирования, где активной формой катализатора, генерируемой и регенерируемой на электроде, выступает комплекс  $\text{Ni}^{\text{I}}\text{L}$ , а ключевым перфторалкилирующим агентом является  $\sigma$ -комплекс  $\text{R}_\text{F}\text{NiL}$ , проявляющий свойства лигандо-центрированного радикала.

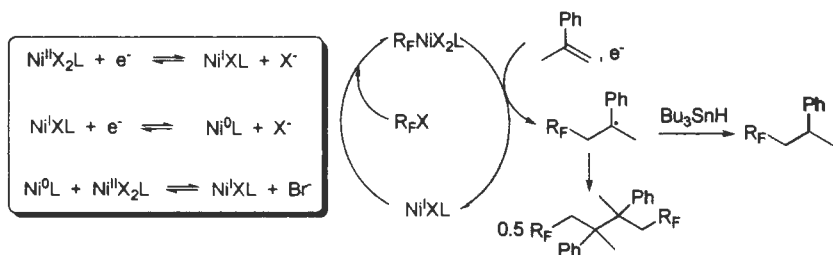


Схема 10

## ВЫВОДЫ

1. Разработан простой универсальный одностадийный электрокаталитический метод присоединения различных фторалкильных групп (линейных, разветвленных) к олефинам, содержащим различные заместители ( $\text{Me}$ ,  $\text{Ph}$ ,  $\text{Py}$ ,  $\text{AcO}$ ,  $\text{Np}$ ,  $4\text{-Me-Ph}$ ,  $-\text{CH}_2\text{-DMIC}$ ), позволяющий получать как мономерные, так и димерные продукты с одним или двумя хиральными атомами углерода. Реакция протекает по необычному пути присоединения-димеризации в мягких условиях с каталитической регенерацией доступных комплексов никеля с  $\alpha$ -димидами (2,2'-бипиридин, 2,2':6',2''-терпиридин, (*S,S*)-2,6-бис(4-фенил-2-оксазолин-2-ил)-пиридин).
2. Установлено, что стереоселективному образованию *meso*-формы димерного продукта благоприятствует линейная структура перфторалкильного заместителя, а *d,l*-форме — изоструктура заместителей.
3. Предложена схема реакции электрокаталитического перфторалкилирования олефинов, где активной формой катализатора, генерируемой и регенерируемой на электроде, является  $\text{Ni}(\text{I})\text{L}$ . Впервые

выделен и охарактеризован комплекс (tpy)NiBr, доказана его металло-центрированная электронная структура.

4. Впервые выделены сигма-комплексы  $R_fNiBrL$  ( $L = 4,4'$ -ди(трет-бутил)-2,2'-бипирин, 2,2':6',2''-терпиридин;  $R_f = C_6F_{12}H$ ,  $C_5F_{11}$ ) как ключевые интермедиаты каталитического цикла и установлена лигандо-центрированная радикальная природа продукта их восстановления, объясняющая характер реакции перфторалкилирования олефинов.

**Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:**

1. Mikhaylov, D. Electrochemical nickel-induced fluoroalkylation: Synthetic, structural and mechanistic study / D. Mikhaylov, T. Gryaznova, Y. Dudkina, M. Khrizanphorov, S. Latypov, O. Kataeva, D.A. Vivic, O. Sinyashin, Y. Budnikova // Dalton Trans. – 2012. – Vol. 41. – P. 165-172;
2. Ciszewski, J.T. Redox Trends in Terpyridine Nickel Complexes / J.T. Ciszewski, D.Y. Mikhaylov, K.V. Holin, M.K. Kadirov, Y.H. Budnikova, O.G. Sinyashin, D.A. Vivic // Inorg. Chem. – 2011. – Vol. 50. – P. 8630-8635;
3. Mikhaylov, D.Y. Electrocatalytic Fluoroalkylation of Olefins / D.Y. Mikhaylov, Y.H. Budnikova, T. Gryaznova, O.G. Sinyashin // ECS Transactions. – 2010. – Vol.25. – P. 67-77;
4. Budnikova, Y.H. Nanocluster catalysts in electrochemical transformations with formation and break of P- and C- bonds / Y.H. Budnikova, D.Y. Mikhaylov, T. Gryaznova, O.G. Sinyashin // ECS Transactions. – 2010. – Vol.25. – P. 105-115;
5. Михайлов, Д.Ю. Electrocatalytic fluoroalkylation of olefins / Д.Ю. Михайлов, Ю.Б. Будникова, Т.В. Грязнова, О.Г. Сияшин // Изв. АН Сер. Хим. – 2010. – Т. 59. – С. 1868-1870;
6. Mikhaylov, D.Y. Electrocatalytic fluoroalkylation of olefins / D.Y. Mikhaylov, Y.H. Budnikova, T.V. Gryaznova, O.G. Sinyashin // J. Organomet. Chem. – 2009. – Vol. 694. – P. 3840–3843;
7. Mikhaylov, D.Y. Electrochemical nickel-induced fluoroalkylation: synthetic, structural and mechanistical study / D.Y. Mikhaylov, M.N. Khrizanphorov, T.V. Gryaznova, Y.H. Budnikova, Sh.K. Latypov, O.G. Sinyashin // Book of abstracts of International Congress on Organic Chemistry, September 18-23, Kazan 2011. - P.431;
8. Khrizanforov, M.N. Cross-coupling reaction by means of Co, Ni, Cu complexes electrocatalyzed as universal method of new compounds preparation / M.N. Khrizanforov, Y.G. Budnikova, T.V. Gryaznova, D.Y. Mikhaylov, O.G. Sinyashin // Book of abstracts of International Congress on Organic Chemistry, September 18-23, Kazan 2011. - P. 221;
9. Dudkina, Y.B. Electrochemical nickel-induced fluoroalkylation: synthetic, structural and mechanistical study / Y.B. Dudkina, D.Y. Mikhaylov, M.N. Khrizanforov, T.V. Gryaznova, Y.H. Budnikova, Sh.K. Latypov O.G. Sinyashin //

Book of abstracts of ISE Satellite student regional symposium on electrochemistry – first student meeting in Kazan, November 17-19, 2011. - P.7;

10. Khrizanforov, M.N. Electrocatalytic cross-coupling of aryl-,alkyl halides with fluorinated analog / M.N. Khrizanforov, D.Y. Mikhaylov, Y.H. Budnikova T.V. Gryaznova, O.G. Sinyashin // Book of abstracts of ISE Satellite student regional symposium on electrochemistry – first student meeting in Kazan, November 17-19, 2011. P.11;

11. Mikhaylov, D.Y. Nickel-catalyzed Electrochemical Fluoroalkylation / D.Y. Mikhaylov, Y.H. Budnikova, T.G. Gryaznova, O.G. Sinyashin // Electronic conference program of 61<sup>st</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry. September 26<sup>th</sup> – October 1<sup>st</sup> 2010, Nice, France. - P. 170;

12. Budnikova, Y.H. Nickel complexes of N,N-or P,N-ligands a platform for electrocatalytic transformations of small molecules (H<sub>2</sub>, P<sub>4</sub>) and C=C, P-X, C-X bonds / Y.H. Budnikova, D.Y. Mikhaylov, T.V. Gryaznova, S.A. Krasnov, R.M. Galimullina, O.G. Sinyashin // Electronic conference program of 61<sup>st</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry. September 26<sup>th</sup> – October 1<sup>st</sup> 2010, Nice, France. - P.80;

13. Михайлов, Д.Ю. Комплексы никеля, как эффективные катализаторы электрохимического фторалкилирования / Д.Ю. Михайлов, М.Н. Хризанфоров, Т.В. Грязнова, Ю.Б. Будникова, О.Г. Сияшин // Сборник тезисов XIII Молодежной школы-конференции «Актуальные проблемы органической химии», 12-19 Сентября 2010, Новосибирск. - С. 145;

14. Mikhaylov, D.Y. Electrocatalytic Fluoroalkylation of Olefins / D.Y. Mikhaylov, Y.H. Budnikova, T.V. Gryaznova, O.G. Sinyashin // Abs. # 1661, Electronic book of abstracts of 216th Meeting The Electrochemical Society, October 4-9 2009, Vienna, Austria;

15. Budnikova, Y.H. Nanocluster Catalysts in Electrochemical Transformations with Formation and Break of P- and C- bonds / Y.H. Budnikova, D.Y. Mikhaylov, T.V. Gryaznova, O.G. Sinyashin // Abs. # 1676, Electronic book of abstracts of 216th Meeting The Electrochemical Society, October 4-9 2009, Vienna, Austria;

16. Михайлов, Д.Ю. Никельорганические соединения как эффективные катализаторы реакций электрохимического перфторалкилирования олефинов / Д.Ю. Михайлов, М.Н. Хризанфоров, Т.В. Грязнова, Ю.Б. Будникова, О.Г. Сияшин // Сборник тезисов VI Всероссийской Конференции по Химии Полиядерных Соединений и Кластеров, 13-18 Сентября 2009, Казань. - С.153;

17. Грязнова, Т.В. Никель-катализируемое электрофторалкилирование олефинов / Т.В. Грязнова, Д.Ю. Михайлов, Ю.Б. Будникова, О.Г. Сияшин // XXIV Международная Чугаевская конференция и Молодежная конференция-школа «Физико-химические методы в химии координационных соединений», 15–19 июня 2009, Санкт-Петербург. - С.551;

18. Budnikova, Y.H. Organonickel  $\sigma$  -complexes as key intermediates in electrocatalytic reactions of C-C (Alkyl, Aryl), P-C bond formation / Y.H. Budnikova, D.Y. Mikhaylov, T.V. Gryaznova, O.G. Sinyashin // Book of abstracts of

XXIII International conference on organometallic chemistry, ICOMC 2008, July 13-18 2008, Rennes, France. - P.32;

19. Budnikova, Y.H. Organonickel complexes as key intermediates in new electrocatalytic reactions of fluoroalkylation / Y.H. Budnikova, D.Y. Mikhaylov, T.V. Gryaznova, O.G. Sinyashin // Book of abstracts of International symposium on homogeneous catalysis, ISHC-XVI, July 6-11 2008, Florence, Italy. - P.108;

20. Михайлов, Д.Ю. Электрокаталитическое фторалкилирование олефинов / Д.Ю. Михайлов, Ю.Б. Будникова, Т.В. Грязнова, О.Г. Синяшин // Сборник статей Молодежной конференции по органической химии, 23-29 ноября 2008, Екатеринбург. - С. 449-451.

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'D.Y. Mikhaylov', with a long horizontal stroke extending to the right.

Подписано в печать 21.04.2012г.  
Формат 60х84 1/16. Объем п.л. Бумага офсетная.  
Печать ризографическая. Тираж 100 экз.  
Заказ № 205 Гарнитура Times New Roman.

Отпечатано с готового оригинал-макета в типографии ЗАО «Альфа-Т»  
Адрес 420029, РТ, г. Казань, ул. Сибирский тр 34

102